

PCT/JP98/00334
S.N.09/355,673
16.03.98

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 6月26日

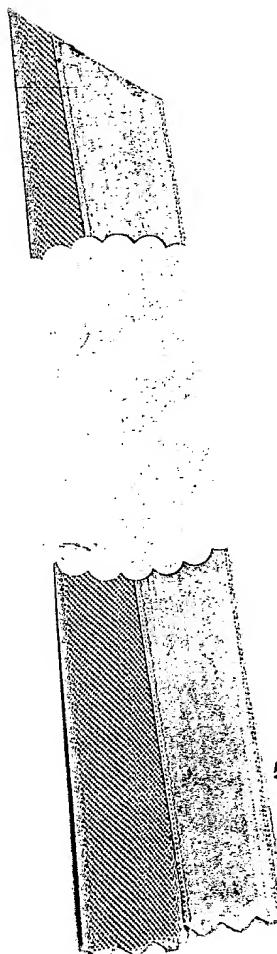
REC'D	30 MAR 1998
WIPO	PCT

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第170023号

出願人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

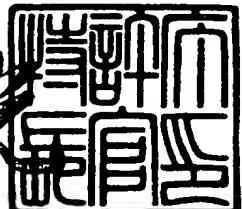


PRIORITY DOCUMENT

1998年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3010847

【書類名】 特許願
 【整理番号】 155710
 【提出日】 平成 9年 6月26日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 D06M 15/00
 【発明の名称】 新規組成物および処理剤
 【請求項の数】 35
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 山名 雅之
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 山本 育男
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 柏木 正人
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 久保田 浩治
 【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
 ビル
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葵

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第 16533号

【出願日】 平成 9年 1月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規組成物および処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (1) 水溶性を付与する構成単位、
 (2) 造膜助剤との相溶性を付与する構成単位、
 (3) 必要により存在する、重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位、
 (4) 必要により存在する、基材との親和性を付与する構成単位
 を含有する2元以上の共重合体、
 (B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤
 からなる組成物。

【請求項 2】 (A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しあつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) 必要により存在する、その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位

を有する共重合体、

(B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤
 からなる組成物であって、

共重合体(A)において、構成単位(II)および構成単位(III)の少なくとも一方が必須成分である組成物。

【請求項 3】 ウレタン結合を有しない構成単位(I)を形成する単量体は、
 一般式：



[式中、R_fは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R¹は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO₂N(R³)R⁴-基または-CH₂CH(OR⁵)CH₂-基(但し、R³は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R⁴は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R⁵は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

R²は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位(I)を形成する单量体は、

- (I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、
- (I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、
- (I-c) フルオロアルキル基を有しつつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる单量体である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 構成単位(II)を形成する单量体は、

- (II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および
- (II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、
- (II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または
- (II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる单量体である請求項1記載の組成物。

【請求項6】 構成単位(III)を形成する单量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、その单独重合体のガラス転移温度(T_g)が50℃以下の单量体である請求項2記載の組成物。

【請求項 7】 構成単位(III)が、ガラス転移温度 (T_g) が30℃以下の单量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

【請求項 8】 構成単位(III)が、ガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の单量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

【請求項 9】 造膜助剤(B)の25℃における溶解度パラメーター(s_p)値が5～15である請求項1記載の組成物。

【請求項 10】 造膜助剤(B)の25℃における溶解度パラメーター(s_p)値が8～11である請求項1記載の組成物。

【請求項 11】 造膜助剤(B)は、アルコール、グリコールエーテル、直鎖状または環状シリコーン、エステル、ジエステル、ケトン、エーテルから選ばれる1種または2種以上である請求項1に記載の組成物。

【請求項 12】 造膜助剤(B)は、グリコールエーテル、エステル、ジエステルから選ばれる1種または2種以上である請求項1に記載の組成物。

【請求項 13】 ノニオン性、カチオン性またはアニオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の組成物。

【請求項 14】 カチオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の組成物。

【請求項 15】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物からなる撥水撥油剤。

【請求項 16】 請求項15記載の撥水撥油剤を被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

【請求項 17】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分としたエマルジョンの形態で存在する撥水撥油剤。

【請求項 18】 請求項17記載の撥水撥油剤および塗布器具からなる撥水撥油剤物品。

【請求項 19】 請求項17記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

。

【請求項20】 請求項17記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を圧力をを利用して外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

【請求項21】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした泡又はムース状の形態で存在する撥水撥油剤。

【請求項22】 請求項21記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を発泡させて外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

【請求項23】 請求項18～20、22のいずれかに記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

【請求項24】 請求項23に記載の処理方法で被処理物を処理した後、水を乾燥させる処理方法。

【請求項25】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分としたエアゾールの形態で存在する撥水撥油剤。

【請求項26】 請求項25記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

【請求項27】 請求項25記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品

【請求項28】 請求項27に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧することを特徴とする撥水撥油処理方法。

【請求項29】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした固体状の形態で存在する撥水撥油剤。

【請求項30】 請求項29記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

【請求項31】 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした練り状の形態で存在する撥水撥油剤。

【請求項32】 請求項31記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

【請求項33】 請求項30又は32に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、塗布することを特徴とする撥水撥油処理方法。

【請求項34】 (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しあつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位

を有する共重合体。

【請求項35】 (A) (I) 一般式：



[式中、 R_f は3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R^1 は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-SO_2-$ $N(R^3)R^4-$ 基または $-CH_2CH(OR^5)CH_2-$ 基(但し、 R^3 は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、 R^4 は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

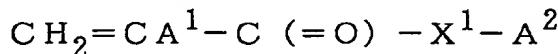
R^2 は水素原子またはメチル基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50°C以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する单量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、式：



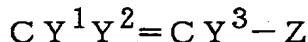
[式中、 A^1 は、水素原子またはメチル基、

X^1 は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-NH-$ 、

A^2 は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

で示される单量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、式：



[式中、 Y^1 および Y^2 は水素原子またはフッ素原子、

Y^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、

Z は塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される单量体から誘導された構成単位

を有する共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規組成物、撥水撥油剤、および撥水撥油剤物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の撥水撥油剤は高度な撥水撥油性を付与する為、100°C以上の熱処理を必須工程とするものであったが、撥水撥油剤の加工性を改善する為、種々の撥水撥油剤が提案されている。

特公昭63-67511号公報はブロック化されたフルオロアルキル基を有する枝セグメントとジエン系共重合体からなる幹セグメントが結合してなるポリマーについて、また、特開昭58-71977号公報はフルオロアルキル基を有する单量体と架橋性单量体を必須成分とする共重合体について、低い温度での熱処理工程で高度の撥水撥油性を付与する撥水撥油剤であると開示しているが、いず

れも室温で乾燥した場合、撥水撥油性は不十分である。

【0003】

また、U.S.P. 5,350,795はフルオロアクリレート／ポリアルキレンジリコール（メタ）アクリレート／ポリアルキレンジリコールジ（メタ）アクリレート共重合体とRf含有ポリアルコキシポリウレタンからなる組成物について、室温で乾燥した場合、高度の撥水撥油性を付与する撥水撥油剤であると開示しているが、撥水性が不十分である。

【0004】

従来の撥水撥油剤は高度な撥水撥油性を付与する為、熱処理を必須工程とするものであり、熱処理無しでは十分な撥水撥油性を付与することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、熱処理工程を必要とすることなく、室温（0～30℃）で乾燥するだけで高度な撥水撥油性を付与する組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、該組成物から成る撥水撥油物品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（A）（1）撥水撥油性を付与する構成単位、
 （2）造膜助剤との相溶性を付与する構成単位、
 （3）必要により存在する、重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位、
 （4）必要により存在する、基材との親和性を付与する構成単位

を含有する2元以上の共重合体、

（B）共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤からなる組成物を提供する。

【0007】

撥水撥油性を付与する構成単位（1）は、（I）ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しあつ炭素－炭素二重結合を有する单量体から誘導された構成単位であってよい。

造膜助剤との相溶性を付与する構成単位（2）は、（II）フッ素原子を含ま

ず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、または(III)その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位(3)は、(III)その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

基材との親和性を付与する構成単位(4)は、(IV)親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、または(V)塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

【0008】

本発明は、

(A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) 必要により存在する、その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位

を有する共重合体、

(B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤からなる組成物であって、

共重合体(A)において、構成単位(II)および構成単位(III)の少なくとも一方が必須成分である組成物を提供する。

本発明の組成物は、処理剤、特に撥水撥油剤として好適である。

【0009】

共重合体(A)において、構成単位(I)が必須の成分である。構成単位(I I)、(III)、構成単位(I V)と構成単位(V)は存在しなくてもよい任意構成単位である。ただし、構成単位(I I)および構成単位(I I I)の少なくとも一方は、必須成分である。

【0010】

本発明の組成物における共重合体(A)は、例えば

- (a) 構成単位(I)および(I I)を有する共重合体
- (b) 構成単位(I)および(III)を有する共重合体
- (c) 構成単位(I)、(I I)および(III)を有する共重合体
- (d) 構成単位(I)、(I I)ならびに(I V)および／または(V)を有する共重合体、
- (e) 構成単位(I)、(III)ならびに(I V)および／または(V)を有する共重合体、
- (f) 構成単位(I)、(I I)、(III)ならびに(I V)および／または(V)を有する共重合体

であつてよい。

本発明は、構成単位(I)、構成単位(II)および構成単位(III)を必須成分とし、構成単位(I V)および構成単位(V)を任意成分とする共重合体を提供する。

【0011】

構成単位(I)において、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

構成単位(I)はフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導された構成単位であることが好ましい。構成単位(I)を形成する单量体は、一般式：



[式中、R_fは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

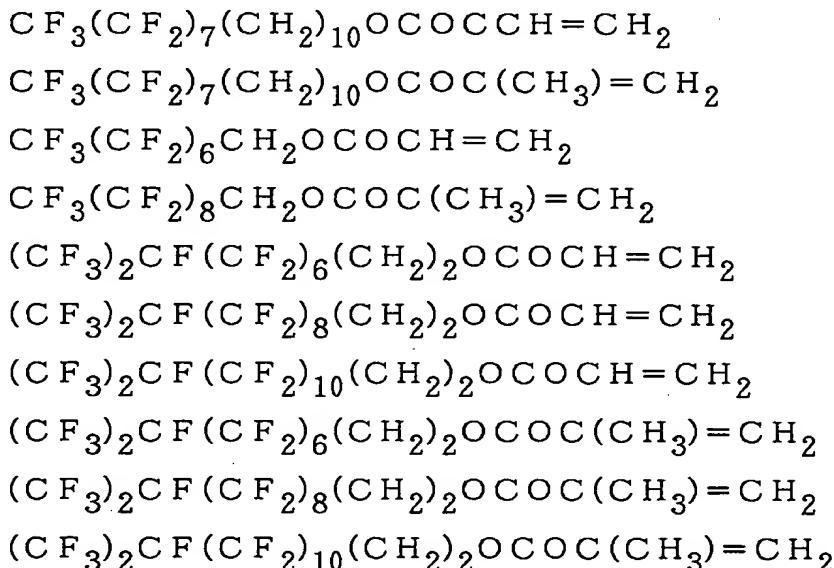
R^1 は1~20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-SO_2$
 $N(R^3)R^4-$ 基または $-CH_2CH(OR^5)CH_2-$ 基(但し、 R^3 は1~10個の
 炭素原子をもつアルキル基、 R^4 は1~10個の炭素原子をもつ直鎖状または分
 岐状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または1~10個の炭素原子をもつアシル
 基である。)、

R^2 は水素原子またはメチル基である。]

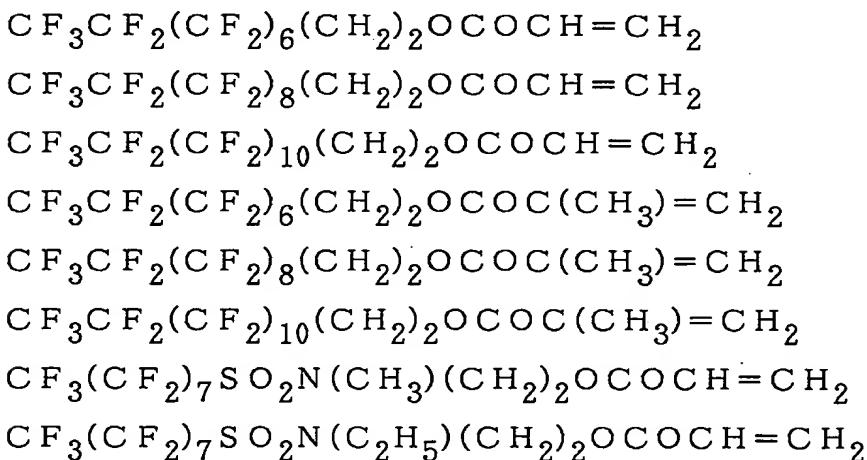
で示されるものであることが好ましい。

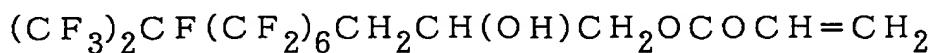
【0012】

フルオロアルキル基を有する単量体(I)の例としては、以下のものが挙げられる。



【0013】





で示されるが、これらに限定されるものではない。

【0014】

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する单量体(I)は
、一般式：



[式中、 $R f^1$ は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、

X^1 は $-R^1-$ 、 $-C O N(R^2)-Q^1-$ 、または $-S O_2 N(R^2)-Q^1-$ であり、

R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子、または低級アルキル基、 Q^1 はアルキレン基であり、

A^1 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^2)-$ であり、 R^2 は水素原子または低級アルキル基であり、

Y^1 は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、

A^2 は2～9個の炭素原子を有しつつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、

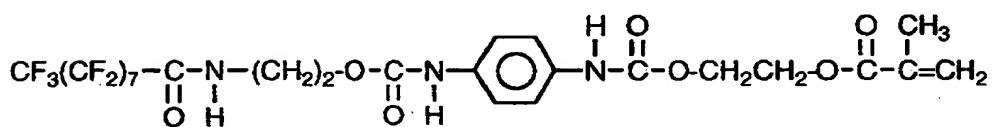
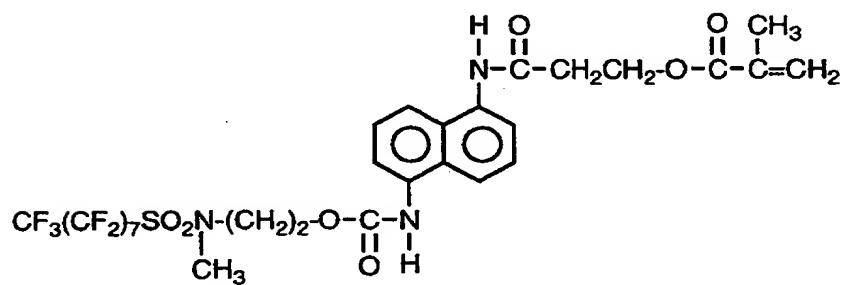
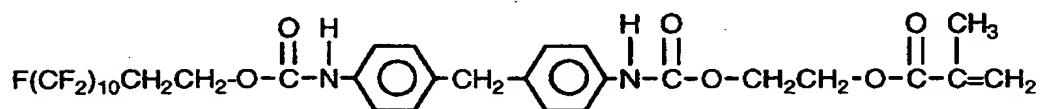
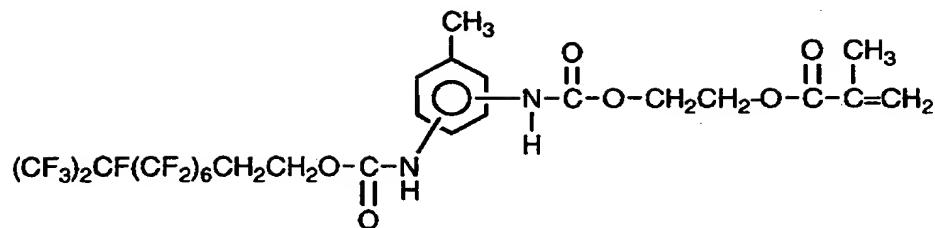
R^3 は水素原子またはメチル基を表す。]

で示されるものであってよい。

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する单量体(I)の具体例は、次のとおりである。

【0015】

【化1】



【0016】

ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位(I)を形成する单量体は、

- (I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、
- (I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、
- (I-c) フルオロアルキル基を有しあつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる单量体、あるいは、

イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(I-c)とを反応させることによって得られる单量体であってよい。

【0017】

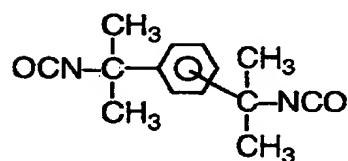
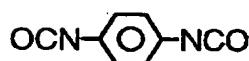
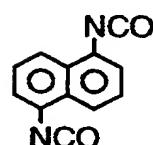
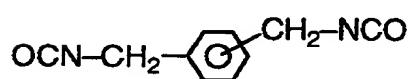
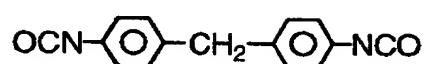
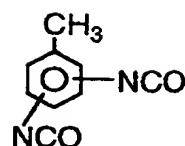
フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有しあつ炭素-炭素二重結合を有する单量体(II)は、

- (II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および
- (II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、
- (II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または
- (II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と反応させることによって得られる单量体、あるいは、
イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(II-c-1)または(II-c-2)とを反応させることによって得られる单量体であってよい。

化合物(II-a)の例は、以下のとおりである。

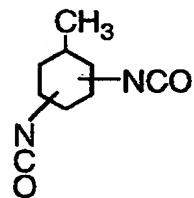
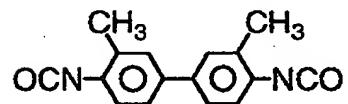
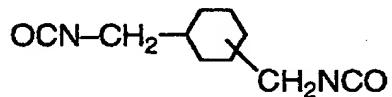
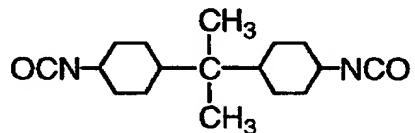
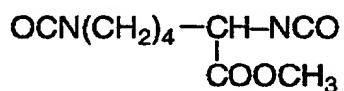
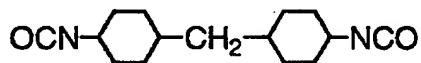
【0018】

【化2】



【0019】

【化3】



【0020】

化合物 (II-a) は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシ

アネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。

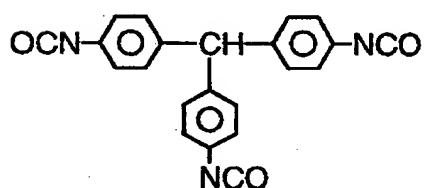
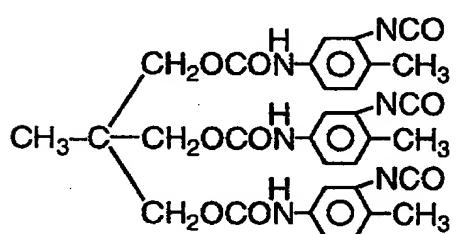
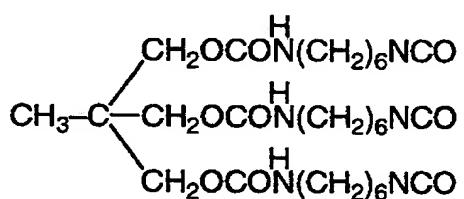
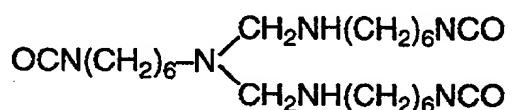
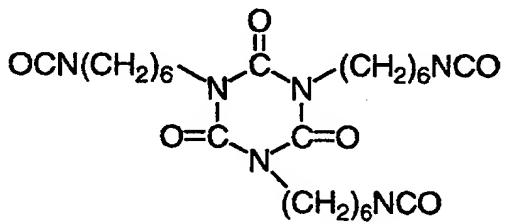
たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI(ジフェニルメタジイソシアネート)、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

【0021】

トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。

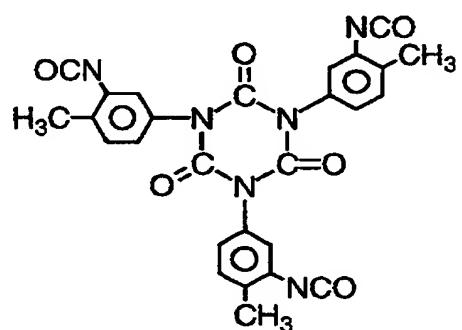
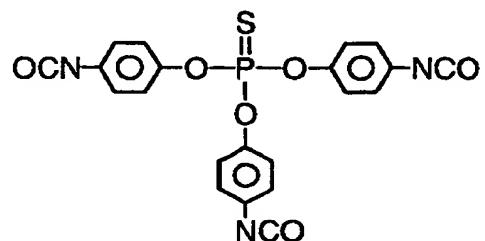
【0022】

【化4】



【0023】

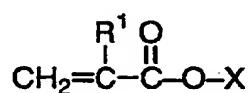
【化5】



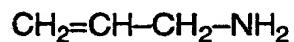
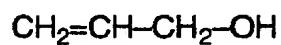
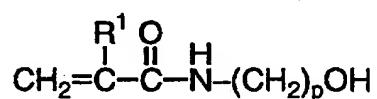
【0024】

化合物 (II-b) は、例えば、式：

【化6】



【化7】

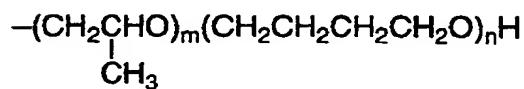
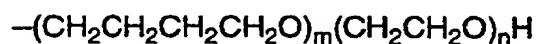
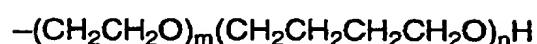
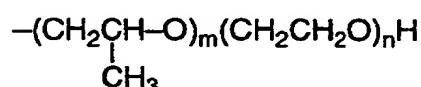
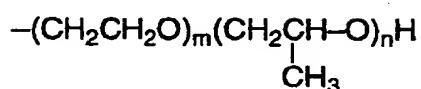
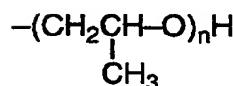
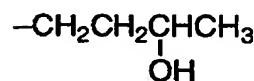
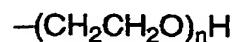
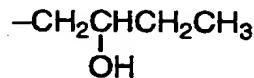
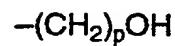
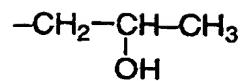


で示される化合物であつてよい。

【0025】

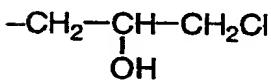
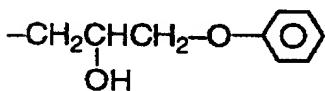
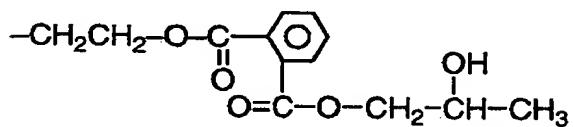
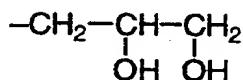
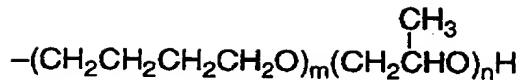
式中、 R^1 は水素原子またはメチル基である。Xは次の通りである。

【化8】



【0026】

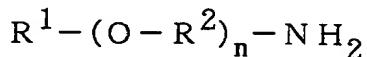
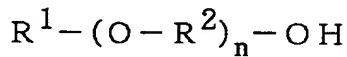
【化9】



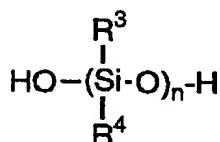
[式中、mおよびnは、1~300の数である。]

【0027】

化合物(II-c-1)は、式:

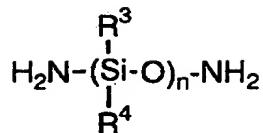


【化10】



または

【化11】



[式中、 R^1 は水素原子あるいは $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ のアルキル基を表し、後者の場合、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状あるいは分歧状のアルキレン基を示す。 R^3 、 R^4 は水素原子あるいは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基を表し、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよく、あるいはフッ素変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでいてもよい。 n は1～50の整数を示す。]

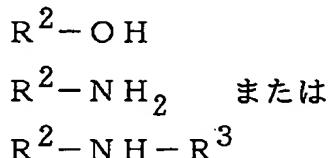
で示される化合物であってよい。好ましい R^1 基、 R^3 基、 R^4 基は CH_3 であり、好ましい R^2 基は C_2H_4 、 C_3H_6 である。

【0028】

化合物(II-c-1)の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、末端シラノール基ジメチルシリコーン、末端アミノ変性ジメチルシリコーンである。

【0029】

化合物(II-c-2)はポリオキシアルキレン鎖およびポリシロキサン鎖の両方を有しない。化合物(II-c-2)は、式：



[式中、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ のアルキル基を表わし、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。]

で示される化合物である。好ましい R^2 基および R^3 基は、 C_8H_{17} 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 C_4H_9 、シクロヘキシルである。

【0030】

化合物 (II-c-2) の例は、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアミン、ステアリルアミンである。

【0031】

化合物 (II-a)、(II-b) および (II-c-1) あるいは (II-c-2) は、(II-a) がジイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し、(II-b) 、(II-c-1) あるいは (II-c-2) を1モル、(II-a) がトリイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し (II-b) を1モル、(II-c-1) あるいは (II-c-2) を2モル反応させる。

【0032】

構成単位(III)を形成する单量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、ガラス転移温度 (T_g) が50°C以下、例えば30°C以下、特に0°C以下の单量体であってよい。

「ガラス転移温度 (T_g) が50°C以下の单量体」とは、当該单量体からなる単独重合体のガラス転移温度が50°C以下であることを意味する。 T_g はPerkin Elmer社製のDSC 7型を用いて測定されたものである。

【0033】

構成単位 (III) を形成する单量体は、ジエン系モノマー、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーあるいはジ(メタ) アクリル酸エステル系モノマーであることが好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、

A^2 はC₁~C₃₀の直鎖状または分岐状のアルキル基、

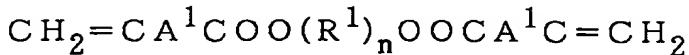
R¹はC₁~C₆の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

nは1～30の整数である。】

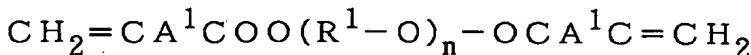
で示される化合物であってよい。

【0034】

ジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、A¹は水素原子またはメチル基、

R¹はC₁～C₆の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

nは1～30の整数である。】

で示される化合物であってよい。

【0035】

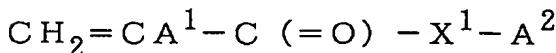
30～50℃のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、セチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、ポリエチレンリコール(4)ジアクリレートである。

0～30℃のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、メチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、セチルメタクリレートである。

0℃以下のガラス転移温度を有するモノマーとの例は、ジエン系としては、イソプレン、1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレートである。

【0036】

構成単位(IV)を形成する親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する单量体は、例えば、式：



[式中、A¹は、水素原子またはメチル基、

X^1 は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-NH-$ 、

A^2 は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

で示される化合物であってよい。

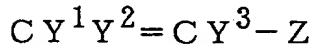
親水性基の例は、水酸基、グリシジル基、エステル基、アミン基、ウレタン基、ホスフェート基、スルフェート基などである。

【0037】

構成単位（IV）を形成する单量体の例は、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートである。

【0038】

構成単位（V）を構成する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する单量体は、例えば、式：



[式中、 Y^1 および Y^2 は水素原子またはフッ素原子、

Y^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、

Z は塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される化合物であってよい。

構成単位（V）を構成する塩素含有单量体の例は、塩化ビニル、塩化ビニリデン、3-クロロー-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、モノクロロトリフル

オロエチレンなどである。

【0039】

共重合体（A）の重量平均分子量は2000～1000000であることが好ましい。

【0040】

共重合体（A）に対して、

構成単位（I）の量が40～90重量%、より好ましくは50～80重量%、

構成単位（II）の量が60重量%以下、例えば5～60重量%、より好ましくは10～50重量%、

構成単位（III）の量が60重量%以下、例えば1～60重量%、より好ましくは1～50重量%

構成単位（IV）の量が30重量%以下、より好ましくは0.1～20重量%、

構成単位（V）の量が30重量%以下、より好ましくは0.1～20重量%

であることが好ましい。

【0041】

造膜助剤（B）は、共重合体（A）とともに存在することにより共重合体（A）の造膜を助けるものであり、共重合体（A）を溶解、膨潤または軟化させるものが好ましい。

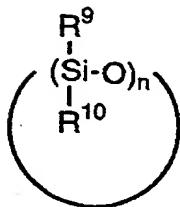
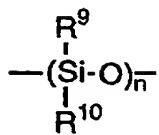
造膜助剤（B）は、（i）C₁～C₂₂のアルキル鎖を有するアルコール、グリコールエーテル、ケトン、エーテル、エステル、あるいは（ii）直鎖状または環状シリコーンであってよい。

造膜助剤（B）（i）は、フッ素原子、ヘテロ原子、芳香族環、脂肪族環を含む化合物であってよい。

【0042】

造膜助剤（B）（ii）は、

【化12】



[式中、R⁹、R¹⁰は水素原子あるいはC₁～C₆のアルキル基を表し、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよく、あるいはフッ素変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでいてもよい。nは1～50の数を示す。]

で示される化合物であってよい。

【0043】

造膜助剤（B）としては、25℃における溶解度パラメーター（s_p）値が5～15、例えば、8～11の化合物が好適である。溶解度パラメーターは、Fedorsの方法（R.F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147(1974)）により算出したものである。

【0044】

造膜助剤の役割は、共重合体（A）を溶解、膨潤または軟化させ、少量の熱量で共重合体（A）を造膜させることにある。これにより熱処理工程を必要とすることなく、高度の撥水撥油性を付与することができる。造膜助剤は1種の化合物でもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。造膜助剤は重合溶媒と同一でもよく、異なってもよい。

【0045】

造膜助剤（B）の例は、例えばエタノール、ジプロピレングリコールモノメチ

ルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アジピン酸ジ-n-ブチル、ブチルカルビトールアセテート、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルシクロペタンシロキサンが挙げられる。

【0046】

本発明の組成物は、

共重合体 (A) 30~99.9重量部、特に40~95重量部、例えば50~80重量部、

造膜助剤 (B) 0.1~70重量部、特に5~60重量部、例えば20~50重量部

からなっていてよい。

【0047】

共重合体は、乳化重合、溶液重合または懸濁重合によって製造できる。特には、乳化重合が好ましい。

本発明の共重合体は、水性乳濁液中で製造することができる。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。造膜助剤 (B) は乳化重合前または乳化重合後のいずれで添加してもよい。これらの混合物を高圧乳化機等であらかじめ乳化させてから重合してもよい。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種界面活性剤を使用することができる。

【0048】

アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホン酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーカルオロアルキルカルボン酸塩(商品名ユニ

dain DS-101, 102(ダイキン工業(株)製))などである。

【0049】

カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ビフェニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコーン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニdain DS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

【0050】

ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノ

パルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダイインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製)、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダイインDS-406(ダイキン工業(株)製)、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダイインDS-451(ダイキン工業(株)))などである。

乳化重合で使用する有機溶媒の例は、下記に説明する溶液重合で使用する有機溶媒と同様のものである。

【0051】

本発明の共重合体は、有機溶媒中での溶液重合によって製造できる。有機溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アジピン酸ジブチル、コハク酸ジブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブantanジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロルエチレン、トリクロレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペントフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)などのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、エチレングリコールである。

好ましい有機溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどである。

【0052】

重合においては、重合を開始するために、重合開始剤、 γ -線のような電離性放射線などを使用する。重合開始剤の例は、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸

塩などである。

有機過酸化物の例は、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネートである。アゾ化合物の例は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンアミドオキシム)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)である。

【0053】

本発明の共重合体は処理剤として使用できる。処理剤は、撥水撥油剤であってよい。処理剤は共重合体および造膜助剤、要すれば重合溶媒、希釈溶媒からなる。希釈溶媒は、水、アルコール(例えば、アルカノール)、ケトン、エステル、エーテル(例えばグリコールエーテル)またはこれらの混合物であってよい。特に希釈溶媒は水が好ましい。造膜助剤と希釈溶媒と重合溶媒は異なったものであってよい。希釈溶媒と重合溶媒が異なるものである場合に、処理剤とする前に、重合溶媒を(蒸発などにより)除去してもよい。

【0054】

希釈溶媒として使用するアルコールとして、炭素数1~4の低級アルカノール、たとえば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール等が挙げられる。これらの低級アルカノールの中ではエタノールおよび2-プロパノールが安全性の点から好ましい。アルカノールの炭素数が5以上では乾燥性が悪いので好ましくない。これらの低級アルカノールは、1種または2種以上を併用して使用することもできる。

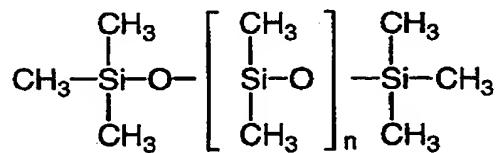
【0055】

イソパラフィン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、ミネラルターペン、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンといった溶剤も危険の少ない範囲内で添加することができる。勿論、フロン141b等の代替フロンを使用しても差し支えない。又、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類も白化防止のために少量加えることも有効である。

【0056】

本発明の処理剤には必要により種々の添加物を配合することができる。その中でオルガノポリシロキサンは撥水性を高めることが出来るので重要である。オルガノポリシロキサンとしては、シリコーンオイルやシリコーンディスパージョンまたはそれらの混合物が使用できる。シリコーンオイルは最も一般的には下記式

【化13】

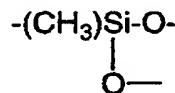


で示されるジメチルポリシロキサンであって25℃に於ける粘度が0.65~30万csの範囲にあるものである。

【0057】

また、主鎖に少量の下記基：

【化14】



を含むものもある。

【0058】

このほかにも $-(\text{CH}_3)_2\text{O Si}-$ に代えて $-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O Si}-$ 、 $-(\text{CH}_3)\text{HO Si}-$ 、 $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O Si}-$ 、 $-(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O Si}-$ にしたものおよびこれらの混合物などがある。又、主鎖である $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の末端を水酸基で置換したものもある。更には、これらの側鎖を塩素化したものや、側鎖にアミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、水酸基、トリフルオロアルキル基、アルコールエステル基、アルキル基等を導入して変性させた各種の変性シリコ

ーンオイルがある。又、シリコーンディスパージョンは重合初期状態にあるシリコーン樹脂やシリコーンゴムを溶剤に溶解したもので、加熱すると縮合をおこして三次元網状構造の皮膜を形成するものである。本発明では以上に挙げたものに限らず各種のオルガノポリシロキサンを使用することが出来る。これらのオルガノポリシロキサンには、多くの種類の市販品がある。市販品の例としては、SH 200、PRX 413、SH 8011、SD 8000(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製品名)、KP-801M、KPN-3504(信越化学工業社製品名)等が例示できる。オルガノポリシロキサンの配合量としては、本発明の処理剤に対する量として約0.05~約10重量%、好ましくは約0.5~5重量%程度配合されるのが望ましい。

【0059】

本発明の処理剤には更に必要により、特公昭62-6163号公報や特公昭63-333797号公報に記載されているようなシミ残り防止剤、紫外線防止剤、界面活性剤、殺菌剤、防虫剤、帯電防止剤、香料等を配合することができる。又、さらに処理布を柔軟にしたり、処理布の帯電を防止したり、撥水撥油性を改良したりする目的で帯電防止剤、アミノプラスチック樹脂、アクリルポリマー、天然ワックス、シリコーン樹脂等を本発明の効果が阻害されない程度に配合することもさしつかえない。

【0060】

本発明の処理剤、特に撥水撥油剤は、乳化重合法によって調製した水性乳濁液型組成物からなっていてよい。

本発明の撥水撥油剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該撥水撥油剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、被処理物に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。乾燥は室温(0~30°C)放置(天日干し、陰干し)でよく、家庭用乾燥機、アイロン、ドライヤーを用いて加熱乾燥してもよい。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の撥水撥油剤に加えて、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能で

ある。浸漬塗布の場合、浸漬液における共重合体の濃度は0.05～1.0重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における共重合体の濃度は0.1～5重量%であってよい。

【0061】

撥水撥油剤は、エマルジョン、エアゾール、固体、またはペーストの形態であってよい。

撥水撥油剤は、撥水撥油剤物品において使用してよい。

撥水撥油剤物品は、例えば、(a) 撥水撥油剤のみ、(b) 撥水撥油剤および塗布器具、あるいは(c) 撥水撥油剤および撥水撥油剤を収容する容器からなつてよい。

【0062】

エマルジョンである撥水撥油剤を含んでなる撥水撥油剤物品は、例えば、(i) 撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる(例えばトリガー式容器を使用した)撥水撥油剤物品、(ii) 撥水撥油剤を、その内部に充填した液体に圧力を掛けて外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる(例えば手動式ポンプ容器またはエアゾール式容器を使用した)撥水撥油剤物品であってよい。また、エマルジョンに起泡剤を添加して、(i)あるいは(ii)に示す容器の中へ充填してなるムース形態の撥水撥油剤物品であってよい。ムース形態の撥水撥油剤とする場合、エマルジョンに添加する起泡剤の例は、従来より知られる起泡性を有する陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、または非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0063】

陰イオン界面活性剤としては、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム塩、アルキル硫酸エステルナトリウム塩、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、パーカルオロアルキルアミド-N-プロピオン酸ナトリウム塩等が好ましい。

【0064】

陽イオン性界面活性剤としては、アルキルアリルトリメチルアンモニウム塩酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩酸塩、アルキルジメチルアミン酢酸塩等が好ましい。

【0065】

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等が好ましい。

【0066】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエレンアルキルエーテル、ポリオキシエレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエレン脂肪酸エステル、ポリオキシエレンアルキルアミド、ポリオキシエレンラノリンアルコール、ポリオキシエレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエレンソルビトール脂肪酸エステル、ジメチルアルキルアミンオキシド、ビスヒドロキシエチルアルキルアミンオキシド、N-アルキルモルホリンオキシド、ポリオキシエレン脂肪酸アルキロールアミド、ショ糖エステル糖が好ましい。

【0067】

これらのうち、起泡剤は、起泡性測定法を J I S K-3362 にしたがって測定した場合に、起泡性界面活性剤濃度を 0.1 重量%、測定温度 30°C で初期泡高が 30 mm 以上であるものが好ましい。

【0068】

起泡性界面活性剤の量は、本発明処理剤の 100 重量部に対して、0.007 ~ 2 重量部が好ましい。

これら撥水撥油剤物品を使用し、撥水撥油剤を、被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬する。塗布する場合、スポンジ、ローラー、ハケ等の塗布具を使用してよく、これら塗布具が容器に具備されていてよい。

【0069】

固体またはペーストである撥水撥油剤は、被処理物に対して、塗布する。固体である撥水撥油剤を含んでなる撥水撥油剤物品は、口紅等にみられるスティックタイプの容器の中へ充填してよく、カーワックス等にみられるボックスタイプの

容器の中へ充填してもよい。ペーストである撥水撥油剤を含んでなる撥水撥油剤物品はハミガキ等にみられるチューブタイプの容器の中へ充填してよく、カーワックス等にみられるボックスタイプの容器の中へ充填してもよい。塗布はスポンジ、ローラー、ハケ等の塗布具を使用してよく、これら塗布具が容器に具備されていてよい。

【0070】

本発明の撥水撥油剤はエアゾールとして使用してよい。本発明の撥水撥油剤は、原液に噴射剤を加えて容器に充填することにより容易にエアゾール化することが出来る。噴射剤としては、液化石油ガス(LPG)、プロパン、ブタン、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガス等が使用される。必要に応じてHFC-134a、HCFC-141b等の代替フロン等も用いられる。原液と噴射剤の重量比は、99.5/0.5~30/70、好ましくは99/1~50/50である。

【0071】

本発明の撥水撥油剤で処理される物品は纖維製品であることが好ましい。纖維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然纖維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成纖維、レーヨン、アセテートなどの半合成纖維、ガラス纖維、炭素纖維、アスベスト纖維などの無機纖維、あるいはこれらの混合纖維が挙げられる。

【0072】

纖維製品は、纖維、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の撥水撥油剤で処理され得る被処理物は、纖維製品の他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品(例えば、タイル)、プラスチック、塗面およびプラスター、ゴム、コルクなどを挙げることができる。

【0073】

被処理物の例は、

衣料品関連では、下着、靴下、上着、ズボン、コート、レインコート、帽子、手袋、靴、ブーツ、和服、式服、礼服、アクセサリー、ワイシャツ、ネクタイ、ベルト、スリッパ、ファスナー、ペット用衣料；

インテリア関連では、照明器具の外装、椅子、ソファ、テーブル、タンス、食器棚、壁紙、壁材、畳、床材、ふすま、障子、網戸、ガラス、カーテン、カーペット、マット、ゴミ箱；

キッチンまわり関連では、レンジフード、シンク、カウンタートップ、換気扇、テーブルクロス、三角コーナー、シンクゴミ受け、コースター、エプロン；

バス・トイレタリー関連では、バスタブ、タイル、洗面器、湯桶、便器、ペーパーホルダー、おまる；

【0074】

寝具関連では、ベッド、ベッドパット、布団；

家電関連では、冷蔵庫の内・外装、洗濯機の内・外装、AV機器の外装、電話の外装、エアコンの外装、掃除機の外装；

トラベル・レジャー用品関連では、スーツケース、ランジェリーケース、洗面具ポーチ、化粧品ポーチ；

カー・バイク用品関連では、ガラス、ミラー、ランプ、シート、内張り、マット、ホイール、外装、トランク内張り、ワイパー；

スポーツ・アウトドア用品関連では、グローブ、手袋、野球グローブ、シューズ、帽子、ウエア、ヘルメット、ラケット、ゴルフクラブ、バット、スキー板、スノーボード、スケートボード、ビーチ用品、ゴーグル、テント、寝袋、シート、水着、ウェットスーツ、ボール、バック、リュック、釣り具；

【0075】

その他日用雑貨として、傘、バック、財布、鍵、携帯電話の外装、時計、メガネ、サングラス、手帳、名刺、玩具、本、ゲーム機の外装、ペット用品、楽器、ベビーカー、三輪車、自転車；

公共施設関連関連では、ポスト外装、電話ボックスなどが挙げられる。

【0076】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。部および%は特記しない限り重量部および重量%を表わす。

【0077】

なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次のような尺度で示してある。撥水性はJIS L-1092のスプレー法による撥水性No.(下記第1表参照)をもって表わす。撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴(径約5mm)置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No.として表してある(AATCC TM118-1992)。なお、撥水性No.に「+」印を付したものは性能がわずかに良好なもの、「-」印を付したものは性能がわずかに劣るものと示している。

【0078】

【表1】

撥水性No.	状態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

【0079】

【表2】

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm ² 5°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.3
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ ヌジョール65混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2

0 1に及ばないもの

【0080】

ウレタン結合を有する単量体(I)あるいは(II)の製造を製造例1~3に示す。

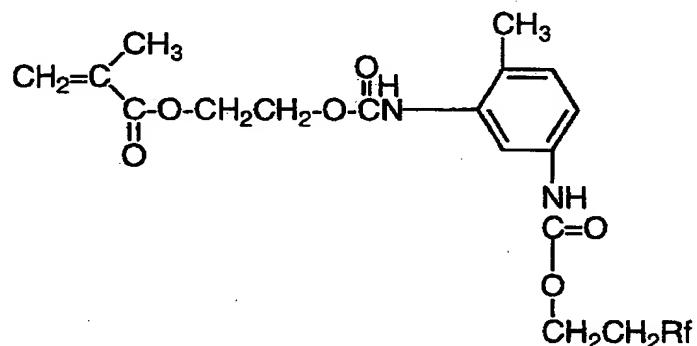
製造例1 (生成物U1の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート34.8gをメチルイソブチルケトン(MIBK)34.8gに溶解し、窒素パージ、攪拌をしながら80℃とする。80℃となった時、ジブチルスズラウレート2滴を加えると同時に、パーフルオロアルキルエチルアルコール(パーフルオロアルキル基はCF₃(CF₂)_n(nの平均値は3.5)である。)26.0gの滴下を始め、2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート26.0gを2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに80℃のまま2時間攪拌を続けた。その後、減圧でMIBKを留去し、淡黄色透明の粘性液体86.8gが得られた。IRにより-NCO基が完全に消失していることを確認し、¹H-NMR、¹³C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をU1とする。

【0081】

生成物U1の化学式は次のとおりであると考えられる:

【化15】



(Rfはパーフルオロアルキル基である。)

【0082】

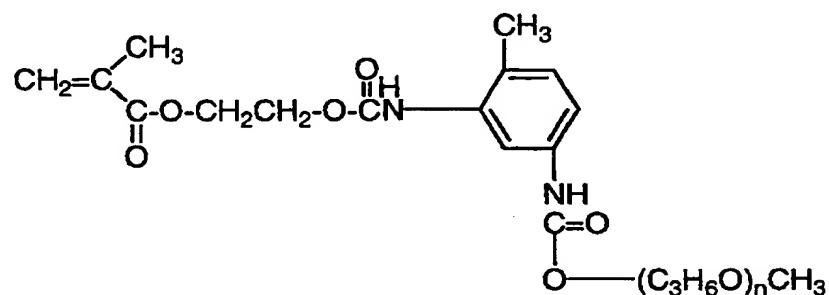
製造例2（生成物U2の製造）

パーフルオロエチルアルコールをジプロピレングリコールモノメチルエーテルに替えて滴下した以外は製造例1と同様に反応した。この生成物をU2とする。

【0083】

生成物U2の化学式は次のとおりであると考えられる：

【化16】



(nの平均値は2である)

【0084】

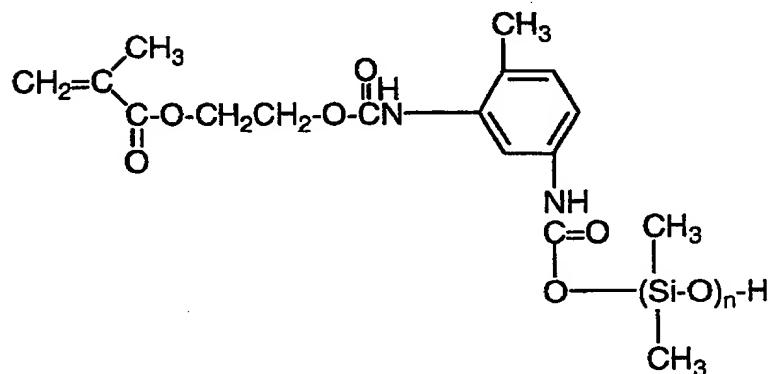
製造例3（生成物U3の製造）

パーフルオロエチルアルコールを末端シラノール基含有ポリジメチルシリコサンに替えて滴下した以外は製造例1と同様に反応した。この生成物をU3とする

【0085】

生成物U3の化学式は次のとおりであると考えられる：

【化17】



(nの平均値は10である)

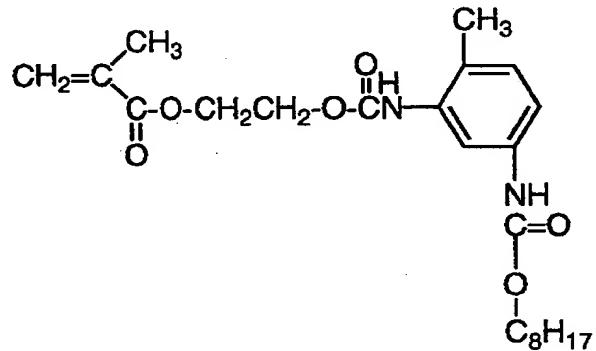
【0086】

以下に示す製造例において、表3に示す单量体を使用した。

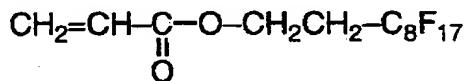
【0087】

【表3】

单量体 a



单量体 b



【0088】

製造例4

製造例1で合成したU1（含フッ素ウレタン結合含有单量体）35gおよび表

表3に示す单量体a（ウレタン結合含有单量体）10g、イソブレン5g、ラウリルメルカプタン1g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム1.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.5g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル10g、イオン交換水114gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素バージを十分行った後、過硫酸アンモニウム0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始10時間後、U1が99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0089】

製造例5

表3に示す单量体b（含フッ素アクリレート）35gおよび製造例2で合成したU2（ウレタン結合含有单量体）10g、イソブレン5g、ラウリルメルカプタン1g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム1.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.5g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル10g、イオン交換水114gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素バージを十分行った後、過硫酸アンモニウム0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始10時間後、单量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0090】

製造例6

製造例5で单量体U2の代わりに单量体U3（ウレタン結合含有单量体）を用いて製造例5の通りエマルション重合を行い、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0091】

比較製造例1

表3に示す单量体b（含フッ素アクリレート）35gおよびステアリルアクリレート15g、ラウリルメルカプタン1g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム1.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.5g、ジプロピレン

グリコールモノメチルエーテル10g、イオン交換水114gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始10時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0092】

製造例4～6で得た撥水撥油剤組成を表4に示す。

【0093】

【表4】

製造例No.	構成単位 (I)	構成単位 (II)	構成単位 (III)	D	共重合体の 重量比率		対ポリマーの 重量比率 $(A+B+C)/D$
					A/B/C	(A+B+C)/D	
4	U1	a		ジプロピレ			
5	b	U2	インプレン	グリコール	70/20/10	100/20	
6	b	U3		モノメチルエーテル			
比較製造 例1	b	ステアリル アクリレート	なし		70/30/0	100/20	

【0094】

実施例1

製造例4～6で得た撥水撥油剤を水で固形分3%に希釈し、綿ブロード白布、ポリエステル／綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に100g/m²となるようにこの液を均一にスプレーした。スプレー

はハンドスプレーを使用した。その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表5に示す。

【0095】

【表5】

表5

製造例No.	撥水性				撥油性			
	綿プロード 白布	ポリエステル/綿 プロード白布	ポリエチル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布	綿プロード 白布	ポリエステル/綿 プロード白布	ポリエチル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布
4	70 ⁺	80 ⁻	80 ⁻	70 ⁺	4	4	4	4
5	80 ⁻	80	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
6	80 ⁻	80 ⁺	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
比較 製造例1	0	0	0	0	1	1	1	1

【0096】

ウレタン結合を有する单量体(I)あるいは(II)の製造を製造例7~10に示す。

【0097】

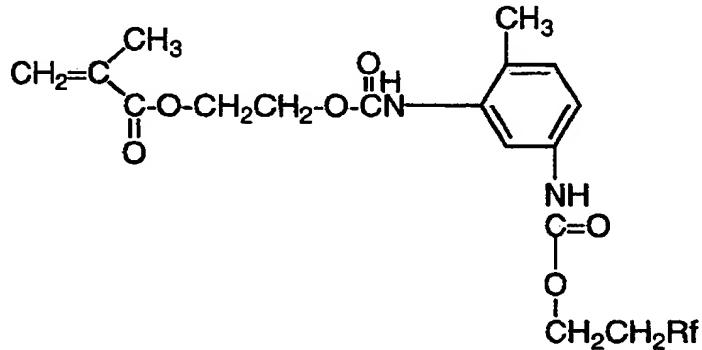
製造例7 (生成物X1の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート200gをアジピン酸ジ-n-ブチル(DBA)441gに溶解し、攪拌をしながら40℃とする。40℃となった時、ジブチルスズラウレート3滴を加えると同時に、パーフルオロアルキルエチルアルコール(パーフルオロアルキル基はCF₃(CF₂)_n(nの平均値は7)である)533gの滴下を始め、2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート149gを2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに40℃のまま2時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体1323gを得た。IRにより-NCO基が完全に消失したことを確認し、¹H-NMR、¹³C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をX1とする。

【0098】

生成物X1の化学式は次の通りであると考えられる。

【化18】



(Rfはパーフルオロアルキル基である。)

【0099】

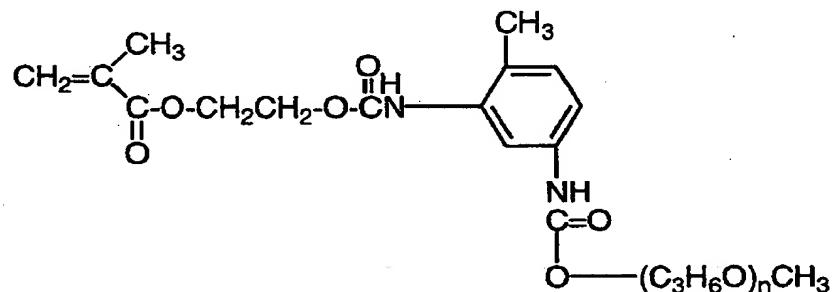
製造例8 (生成物X2の製造)

搅拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート200gをアジピン酸ジ-n-ブチル(DBA)260gに溶解し、搅拌をしながら40℃とする。40℃となった時、ジブチルスズラウレート3滴を加えると同時に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル170gの滴下を始め、2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート149gを2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに40℃のまま2時間搅拌を続け、淡黄色透明の粘性液体779gを得た。IRにより-NCO基が完全に消失したことを確認し、¹H-NMR、¹³C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をX2とする。

【0100】

生成物X2の化学式は次の通りであると考えられる。

【化19】



(nの平均値は2である。)

【0101】

製造例9（生成物X3の製造）

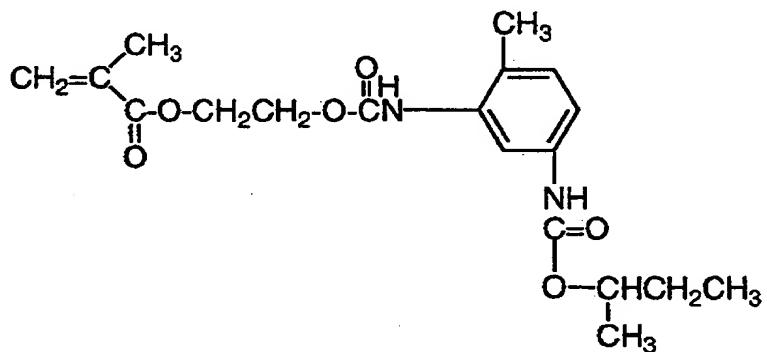
搅拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート200gをアジピン酸ジ-n-ブチル(DBA)217gに溶解し、搅拌をしながら40℃とする。40℃となった時、ジブチルスズラウレート3滴を加えると同時に、2-ブタノール85gの滴下を始め、2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート149gを2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに40℃のまま2時間搅

拌を続け、淡黄色透明の粘性液体 651 g を得た。IRにより-NCO基が完全に消失したことを確認し、¹H-NMR、¹³C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をX3とする。

【0102】

生成物X3の化学式は次の通りであると考えられる。

【化20】



【0103】

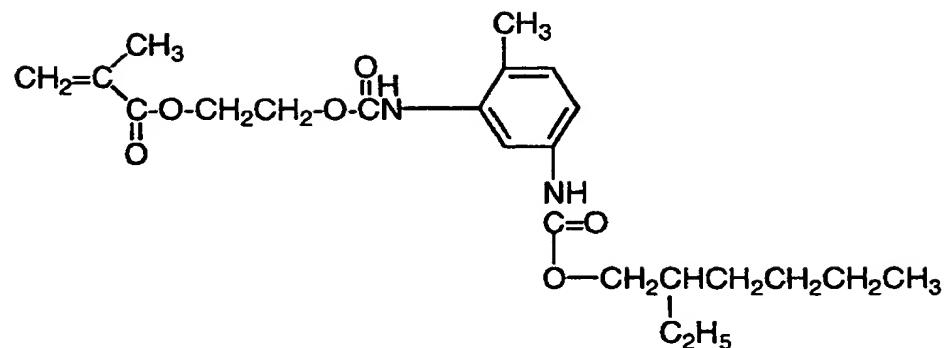
製造例10（生成物X4の製造）

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート200 g をアジピン酸ジ-n-ブチル (DBA) 250 g に溶解し、攪拌をしながら40℃とする。40℃となった時、ジブチルスズラウレート3滴を加えると同時に、2-エチルヘキシリアルコール150 g の滴下を始め、2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート149 g を2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに40℃のまま2時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体749 g を得た。IRにより-NCO基が完全に消失したことを確認し、¹H-NMR、¹³C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をX4とする。

【0104】

生成物X4の化学式は次の通りであると考えられる。

【化21】



【0105】

共重合体（A）および造膜助剤（B）を含む撥水撥油剤の製造を製造例11～17に示す。製造例11～17では特に表6および表7に示す单量体を使用した

【0106】

【表6】

表 6

		製造例11製造例12製造例13製造例14製造例15			
		X 1 (製造例7)	X 2 (製造例8)	X 3 (製造例9)	X 4 (製造例10)
共重合体(A)	單量体(1)	71%	-	55%	54%
	單量体(2) X 2 (製造例8)	-	-	-	-
共重合体(A)	單量体(3) X 3 (製造例9)	-	-	-	-
	單量体(4) X 4 (製造例10)	-	45%	-	-
共重合体(A)	單量体(5) X 5 (製造例11)	-	-	-	23%
	單量体(6) X 6 (製造例12)	25%	-	46%	46%
共重合体(A)	單量体(7) X 7 (製造例13)	1%	-	-	-
	單量体(8) X 8 (製造例14)	3%	-	-	-
共重合体(A)	ステアリックリート	-	-	-	-
	アジピン酸ジ- <i>n</i> -ブチル ブチルカルボンセテート ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	対(A)36% 対(A)41%	対(A)23% 対(A)41%	対(A)27% 対(A)41%	-
造膜助剤(B)					

【0107】

【表7】

		製造例16 製造例17 製造例18 比較製造例2				
共重合体(A)	X1(製造例7) 単量体b(表3)	-	59%	59%	59%	-
	X2(製造例8)	22%	-	-	-	67%
	X3(製造例9)	-	22%	-	-	-
	X4(製造例10)	-	-	22%	-	-
	単量体(II)ラウリルアクリレート	15%	15%	15%	15%	-
单量体(B)	単量体(IV)グルコンジエチルメタクリレート	1%	1%	1%	1%	-
	単量体(V)3-クロロ-2-ヒドロシプロピルメタクリレート	3%	3%	3%	3%	-
	ステアリルアクリレート	-	-	-	-	33%
	アジピン酸ジ-n-ブチル	対(A)11%対(A)11% 対(A)33%対(A)33% 対(A)33%対(A)33%	対(A)11%対(A)11% 対(A)33%対(A)33% 対(A)33%対(A)33%	対(A)11%対(A)11% 対(A)33%対(A)33% 対(A)33%対(A)33%	対(A)11%対(A)11% 対(A)33%対(A)33% 対(A)33%対(A)33%	-
	ジブロビレングリコールメチルエーテル	-	-	-	-	-

【0108】

製造例11

製造例7で合成したX1(含フッ素単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブ

チル溶液) 27.3 g およびラウリルメタクリレート 6.5 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 0.8 g、グルコシルエチルメタクリレート(50%水溶液) 0.3 g、ラウリルメルカプタン 1.3 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド(有効成分 75%) 0.4 g、エタノール 5 g、イオン交換水 200 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル 0.1 g、ブチルカルビトールアセテート 10.6 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10.4 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素ページを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド 0.1 g を添加し、重合を開始した。重合開始 5 時間後、X1 が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度 10% のエマルションを得た。

【0109】

製造例 12

表3に示す単量体 b(含フッ素単量体) 25.5 g および製造例 10 で合成した X4(ウレタン結合含有単量体、66.7% アジピン酸ジ-n-ブチル溶液) 31.5 g、ラウリルメルカプタン 2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(有効成分 30%) 0.4 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 0.6 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 0.4 g、イオン交換水 100 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル 0.4 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素ページを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 5 時間後、単量体 b が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度 30% のエマルションを得た。

【0110】

製造例 13

表3に示す単量体 b(含フッ素単量体) 25.5 g およびラウリルメタクリレート 21.9 g、ラウリルメルカプタン 2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニ

ウムクロライド（有効成分30%）0.4g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4g、イオン交換水100g、および造膜助剤としてアジピン酸ジーn-ブチル10.9gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素バージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、单量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0111】

製造例14

製造例7で合成したX1（含フッ素单量体、66.7%アジピン酸ジーn-ブチル溶液）38.2gおよびラウリルメタクリレート21.9g、ラウリルメルカプタン2.5g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（有効成分30%）0.4g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4g、イオン交換水100g、および造膜助剤としてアジピン酸ジーn-ブチル0.1gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素バージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、单量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0112】

製造例15

表3に示す单量体b（含フッ素单量体）25.5gおよび表3に示す单量体a（ウレタン結合含有单量体）11.0gおよびラウリルメタクリレート11.0g、ラウリルメルカプタン2.5g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（有効成分30%）0.4g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4g、イオン交換水110.9gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌

器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度30%のエマルションを得た。

【0113】

製造例16

表3に示す単量体b（含フッ素単量体）152gおよび製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）85g、ラウリルメタクリレート40g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート7.5g、グルコシルエチルメタクリレート（50%水溶液）5g、ラウリルメルカプタン12.5g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド（有効成分75%）3.5g、イオン交換水1250g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル1g、ブチルカルビトールアセテート86g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル84.5gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.5gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固体分濃度15%のエマルションを得た。

【0114】

製造例17

製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）の代わりに製造例9で合成したX3（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）を用いて製造例15の通り乳化重合を行い、固体分濃度15%のエマルションを得た。

【0115】

製造例18

製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）の代わりに製造例10で合成したX4（ウレタン結合含有单

量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液)を用いて製造例15の通り乳化重合を行い、固形分濃度15%のエマルションを得た。

【0116】

比較製造例2

表3に示す単量体b(含フッ素単量体)30gおよびステアリルアクリレート15g、ラウリルメルカプタン1g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド1.5g、イオン交換水114gを加えて高压ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素バージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

【0117】

製造例11～17および比較製造例2で得られた組成物(撥水撥油剤)については以下に示す評価を実施した。

【0118】

実施例2

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釈し、綿ブロード白布、ポリエステル/綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に $100\text{ g}/\text{m}^2$ となるようにこの液を均一にスプレーした。スプレーはハンドスプレー(トリガー式容器)を使用した。その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

【0119】

実施例3

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釈し、エアゾール缶に充填した。更に噴射剤として CO_2 を充填し、容器を密封した。撥水撥油剤と噴射剤の重量比は50/50である。綿ブロード白布、ポリエステル/綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、

ナイロンタフタ白布に 100 g/m^2 となるように均一に噴霧し、その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

【0120】

実施例4

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釀し、その後、得られたエマルション100%に対してアルキルトリメチルアンモニウムクロライド1%を添加した。これを噴射口に細孔ノズルを具備する容器に充填し、容器よりムース状の処理剤を噴出させた。次にムース状の処理剤を綿ブロード白布、ポリエステル/綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に付着させ、スポンジを用いて 100 g/m^2 となるように均一に塗布し、その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

【0121】

【表8】

		製造例11製造例12製造例13製造例14製造例15					
実施例 2	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	70 70+ 80- 70+	80 80+ 80 80+	70+ 70+ 80- 70+	70- 70 80- 70+	70- 50+ 50+ 0
		綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	4 4 4 4	4 4 5 6	4 4 4 4	4 4 4 4	3 2 2 1
実施例 3	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	70 70+ 80 70+	80 80+ 80 80	70+ 70+ 80 70+	70 70 80 70+	70 50+ 50+ 0
		綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	4 4 4 4	4 4 5 6	4 4 4 4	4 4 4 4	3 2 2 1
実施例 4	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	70- 70- 70- 70-	70+ 70+ 80+ 70+	70- 70- 70+ 70	70- 70- 70 70	50 50 0 0
		綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルトロピカル白布 ナイロンカーフ白布	4 4 4 4	4 4 5 5	4 4 4 4	4 4 4 4	2 1 1 1

表8

【0122】

【表9】

		製造例16製造例17製造例18比較製造例2			
実施例2	撥水性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	80+	90	90	0
	撥油性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	80+	90	90	0
	撥水性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	90-	90	90	0
実施例3	撥油性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	5	5	5	1
	撥水性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	5	5	5	1
	撥油性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	5	6	6	1
実施例4	撥水性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	80+	80+	80+	0
	撥油性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	80+	90	90	0
	撥水性 綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロビカク白布 ナイロンフタ白布	90-	90	90	0

表9

【0123】

【発明の効果】

本発明の組成物は、低温加工性、平滑な造膜性に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱処理工程を必要とすることなく、室温（0～30℃）の乾燥で高度な撥水撥油性を付与する組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (I) フルオロアルキル基を有しつつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を2つ以上有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(III) 必要により存在する、50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する単量体から誘導された構成単位、(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位を有する共重合体

(B) 造膜助剤

からなる組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ
ンタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 青山 葦

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 柴田 康夫

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社